

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018338

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-431000  
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

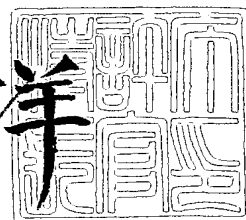
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 3 1 0 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 3 1 0 0 0 ]

出      願      人            日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 1 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NM03-02624  
【提出日】 平成15年12月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C12P 7/64  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 安田 博文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 菅 克雄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 中村 雅紀  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 白鳥 一幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 若松 広憲  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003997  
    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100083806  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 秀和  
    【電話番号】 03-3504-3075  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100068342  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 保男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100712  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087365  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 栗原 彰  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100929  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 川又 澄雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100095500  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】  
【識別番号】 100101247  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 俊一  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100098327  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 俊雄  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 001982  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9707400

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

触媒活性成分を含む水溶液を内部に含有した逆ミセルを有機溶媒中に調製する逆ミセル調製工程と、

前記触媒活性成分を基材に担持して触媒前駆体とする担持工程と、

焼成雰囲気調節して前記触媒前駆体を噴霧焼成する噴霧焼成工程と、  
を含むことを特徴とする触媒の製造方法。

**【請求項 2】**

前記噴霧焼成工程は、前記触媒前駆体を不活性ガス雰囲気中で噴霧焼成する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程から得られた粉末を空気雰囲気中で焼成する第 2 の工程と、  
を有することを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 3】**

前記逆ミセル調製工程は、逆ミセルを形成する界面活性剤に対する前記ミセルに内包される水のモル比 (RW) を 20 以下とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 4】**

前記触媒活性成分として、貴金属、遷移金属元素又は希土類元素の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 5】**

前記担持工程は、溶媒中に酸化物の粉末を分散させた溶液を調製し、調製した溶液と前記逆ミセル溶液とを混合して、基材に触媒活性成分を担持して触媒前駆体とすることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 6】**

前記担持工程は、基材を形成する酸化物の前駆体である水酸化物を調製し、調製した前記水酸化物により前記逆ミセル溶液中に含まれる前記触媒活性成分を包接して触媒前駆体とすることを特徴とする請求項 1 項記載の触媒の製造方法。

**【請求項 7】**

前記貴金属元素として、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt 及び Au の中から選択される少なくとも一種又は二種以上の元素を用いることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 8】**

前記遷移金属元素として、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn の中から選択される少なくとも一種又は二種以上の元素を用いることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 9】**

前記希土類元素として、La または Ce の少なくともいずれかを用いることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法から得られた触媒。

**【請求項 11】**

同一の多孔質酸化物から形成される基材上に、逆ミセル法を用いて調製した貴金属元素、遷移金属元素及び希土類元素の中から選択される少なくとも一種又は二種以上を担持した触媒前駆体を用いて、噴霧焼成して得たことを特徴とする触媒。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等に搭載される排ガス浄化触媒等に適用可能な触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境意識の高まりに伴い、自動車等の排ガス規制が強化されており、エンジンシステムを改善すると同時に、排ガスを浄化する排ガス浄化触媒の性能向上を図る研究が各種行われている。通常、排ガス浄化触媒は、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等の基材表面に、白金 (Pt) やパラジウム (Pd) 等の貴金属粒子を担持した構成を有しており、排ガス中に含まれる未燃炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO) 等の有害なガスを貴金属で酸化し、無害な水やガスに変換している。触媒活性成分である貴金属は、非常に高価であると共に資源の枯渇が懸念されている元素であるため、多量の貴金属の使用が困難となりつつある。そこで、貴金属粒子を微粒子化して表面積を拡大し、排ガスと貴金属との接触面積を増大して貴金属の使用量を低減する試みがなされている。

【0003】

貴金属を微粒子化する技術として逆ミセル法(マイクロエマルジョン)が挙げられる。逆ミセル法とは、有機溶媒中に、界面活性剤と、触媒活性成分である貴金属元素等を含む水溶液と、を混合し、有機溶媒中に、界面活性剤が集合して形成された逆ミセルを多数分散して、逆ミセル内部に貴金属元素等を含む水溶液を含有した溶液を使用し、貴金属を沈殿あるいは還元して不溶化して、貴金属を微粒子化している。

【0004】

例えば、W/O型エマルジョン法を使用して触媒を製造する技術が開示されている(特許文献1参照)。本触媒の製造方法では、まず、W/O型エマルジョン内部に、貴金属元素、アルカリ金属元素及び希土類元素などの触媒活性成分を含有したエマルジョンを調製した(エマルジョン調製工程)後に、エマルジョンを空气中で噴霧焼成して触媒粉末とし(噴霧焼成工程)、その後、基材に触媒活性成分を担持した上で(担持工程)焼成を行い、触媒を得るものである。しかし、この方法では、噴霧焼成工程後に、基材に触媒活性成分を担持しているため、基材表面のみに貴金属元素等が担持される結果、触媒を長期に亘り使用すると貴金属がシンタリングし、触媒活性が低下してしまうおそれがあった。

【0005】

また、エマルジョン調製工程にて、エマルジョン内に酸素吸蔵作用を有する元素を含有させて触媒を製造する方法が開示されている(特許文献2参照)。本製造方法では、エマルジョン調製工程後に、基材に触媒活性成分を担持し、その後、逆ミセルを崩壊し、得られた沈殿物を濾過、乾燥、粉碎、焼成する等の工程を経て触媒を製造している。このため、基材に酸素吸蔵作用を有する元素を担持できるだけでなく、触媒活性成分を基材表面に限らず担持できるため、触媒活性を高めることができた。しかし、本製造方法では、調製したエマルジョンを複数の工程を経て触媒を得たものであるため、製造工程が複雑化するだけでなく、製造時間が増大すると共に製造コストが高騰していた。

【0006】

そこで、エマルジョンを調製した後に噴霧焼成を行い触媒とする製造方法が、各種開示されている(特許文献3、特許文献4、特許文献5参照)。いずれの製造方法においても、エマルジョンを調製した後に、基材に触媒活性成分を担持した上で、噴霧焼成している。このため、製造工程を簡略化できるだけでなく、製造時間の短縮化と共に、製造コストを削減することができる。

【特許文献1】 特開平9-262470号公報

【特許文献2】 特開2000-42411号公報

【特許文献3】 特開2001-103606号公報

【特許文献4】特開2002-24847号公報

【特許文献5】特開2002-66335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述した触媒の製造方法においては、基材上に触媒活性成分を担持した上で一段階からなる噴霧焼成を行っている為、得られた触媒粉末の貴金属等の粒子径にばらつきが生じ、この結果、高い触媒活性を得ることができなかった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、すなわち、本発明の触媒の製造方法は、触媒活性成分を含む水溶液を内部に含有した逆ミセルを有機溶媒中に調製する逆ミセル調製工程と、前記触媒活性成分を基材に担持して触媒前駆体とする担持工程と、焼成雰囲気調節して前記触媒前駆体を噴霧焼成する噴霧焼成工程と、を含むことを要旨とする。

【0009】

本発明の触媒は、同一の多孔質酸化物から形成される基材上に、逆ミセル法を用いて調製した貴金属元素、遷移金属元素及び希土類元素の中から選択される少なくとも一種又は二種以上を担持した触媒前駆体を用いて、噴霧焼成して得たことを要旨とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の触媒の製造方法によれば、製造工程数を減らし製造時間と製造コストを削減できるだけでなく、均一な貴金属微粒子を得られるため、触媒活性の高い触媒を得ることができる。

【0011】

本発明の触媒によれば、触媒活性を高めると共に、低コスト化を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態に係る触媒及びその製造方法について説明する。

【0013】

本発明の実施の形態に係る触媒は、同一の多孔質酸化物から形成される基材上に、逆ミセル法を用いて調製した貴金属元素、遷移金属元素及び希土類元素の中から選択される少なくとも一種以上を担持した触媒前駆体を用いて、噴霧焼成したものである。以下、触媒の製造方法について図1により説明する。図1に示すように、まず、逆ミセル溶液を調製し（逆ミセル調製工程1）、その後、基材上に触媒活性成分を担持した触媒前駆体とした（担持工程2）上で、触媒前駆体を噴霧焼成した後、さらに焼成し（噴霧焼成工程3）、触媒とする。

【0014】

逆ミセル調製工程1では、まず、有機溶媒中に界面活性剤と白金（Pt）等を含む貴金属塩水溶液とを混合し、この他にも必要に応じて、遷移金属元素あるいは希土類元素を含む貴金属塩水溶液を混合する。有機溶媒中には、界面活性剤が集合して逆ミセルが多数形成され、逆ミセル内部に触媒活性成分を含む水溶液が含有されて水相が形成され、逆ミセル外部に油相が形成される。次に、有機溶媒中の逆ミセルに、還元剤を混合し、逆ミセル内部の貴金属等の触媒活性成分を沈殿あるいは還元して不溶化し、貴金属等の触媒活性成分を微粒子化する。

【0015】

逆ミセルを形成する界面活性剤に対する逆ミセルに内包される水のモル比RW（RW = [水] / [界面活性剤]、以下、「RW」とする）を20以下とすることが好ましい。RWを20以下と規定することにより、貴金属粒子の粒径を5nm以下に微粒子化して触媒活性の低下を防

止できるからである。これに対して、RWが20を超えると、逆ミセル内部に含まれる水の量が多すぎて逆ミセルが膨潤してしまい、逆ミセルが不安定となり、この結果、触媒活性成分である貴金属の微粒子化が阻害されるからである。

#### 【0016】

担持工程2は、触媒活性成分を基材に担持して触媒前駆体とする工程である。逆ミセル調製工程1により、粒径が5nm以下の貴金属又は遷移金属等の粒子を得ることができるため、基材上に触媒活性成分を広く分散させることが可能である。なお、基材に触媒活性成分を担持する方法は、以下に示す2種類の方法を用いることが好ましい。

#### 【0017】

第1の担持方法は、溶媒中に基材を形成する酸化物の粉末を分散させた溶液を調製し、調製した溶液と逆ミセル溶液とを混合して、基材に触媒活性成分を担持して触媒前駆体とするものである。第1の担持方法によれば、基材に触媒活性成分を均一に分散することができる。

#### 【0018】

第2の担持方法は、基材を形成する酸化物の前駆体である水酸化物を逆ミセル内で調製し、調製した水酸化物により逆ミセル中に包摂される触媒活性成分を包接して触媒前駆体とするものである。第2の担持方法によれば、基材表面のみならず基材内部にも触媒活性成分を担持し、触媒活性成分を基材上に広く分散したため、基材表面に担持される貴金属に生じやすいシンタリングを防止して、触媒活性の低下を抑制することができる。

#### 【0019】

噴霧焼成工程3は、焼成雰囲気調節しながら、担持工程2から得られた触媒前駆体を噴霧焼成して触媒粉末を得る工程であり、最初に、触媒前駆体を不活性ガス雰囲気中で噴霧焼成し（第1の工程）、その後、得られた粉末を空気雰囲気中で焼成する（第2の工程）ものである。噴霧焼成工程3によれば、担持工程2により形成された触媒前駆体を含む逆ミセル溶液にアルコール等を加え、逆ミセルを崩壊し、得られた沈殿物を濾過、乾燥、粉碎及び焼成等の各工程が不要となり、従来の製造方法と比較して、製造工程数が減り、製造時間の短縮化及び製造コストの削減を図ることができる。噴霧焼成工程3は、第1の工程と第2の工程とを有するが、これは、触媒前駆体が有機溶媒中に存在するため、直接高温の酸化雰囲気中に溶液を噴霧すると、溶媒が引火して、逆ミセル内部に含まれる触媒活性成分の粒子の焼成温度にむらが生じるからである。焼成温度にむらが生じると、触媒活性成分の不均一な粒成長が起こり、あるいは基材に担持した貴金属が酸化され、金属酸化物が生成して触媒活性が低下してしまう。このため、まず、第1の工程にて、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気とした電気炉内などで溶液を噴霧し、その後、第2の工程にて、得られた粉末を連続して空気中で焼成することにより、5nm程度に微粒子化した貴金属粒子を基材に担持した触媒を調製することができる。また、第1の工程により噴霧することにより、粒子同士の接触を減らすことができるため、従来の乾燥後に焼成する製造方法と比較して、触媒活性成分の粒成長を抑制し、触媒活性の低下を防止することができる。

#### 【0020】

次に、上述した触媒の製造工程において使用する材料を説明する。

#### 【0021】

基材としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、シリカアルミナ、酸化バナジウム及び酸化タングステンの中から選択される一種又は二種以上の多孔質酸化物を挙げることができる。

#### 【0022】

貴金属元素としては、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuの中から選択される少なくとも一種又は二種以上の元素を使用することができ、選択可能な貴金属の種類を示し、製造する触媒の用途や種類に応じて、例示した貴金属の中から最適な貴金属を選択することができる。また、選択する貴金属は1種類に限定されず、同一ミセル中に、例えば、Pt塩とRh塩とを混合した逆ミセル溶液を用いることにより、金属酸化物の表面又は内部にPt-Rh複合



微粒子、さらに、金属酸化物との複合微粒子を担持した触媒を製造することができる。例示した貴金属の中でも、特に、触媒活性の高いPt, Pd, Rhなどを使用することが好ましい。

#### 【0023】

また、逆ミセルに含有される貴金属塩としては、ジニトロジアンミンPt(II)硝酸酸性水溶液、ヘキサクロロPt(IV)酸溶液、ヘキサアンミンPt(IV)テトラクロライド溶液、塩化Pd水溶液、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンPdジクロライド溶液、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液、塩化ルテニウム溶液、硝酸ルテニウム溶液またはヘキサクロイリジウム酸水溶液等を用いることができる。

#### 【0024】

なお、触媒活性成分を貴金属のみから調製すると、貴金属表面積が増加して触媒活性が高まるが、コスト高や含有貴金属の増加に伴うシンタリングが生じてしまう。そこで、助触媒として作用する以下に示す遷移金属元素や希土類元素を添加することにより、貴金属のシンタリングを抑制し、電子供授等の相互作用により貴金属使用量を低減した場合にも、触媒活性の高い触媒を得ることができる。特に、貴金属と、単独では触媒活性の低い遷移金属化合物を同一基材上に共存させる場合、遷移金属元素は、その一部が還元状態を取りやすい。このため、例えば、排ガス中で、酸素量と還元剤量との比が等しい、いわゆるストイキの条件により、排ガス中の水素が触媒貴金属を介して、遷移金属化合物にまで到達（スピルオーバー）できることにより、排ガスを浄化する触媒活性が得やすい還元状態を得やすくなる。このため、触媒は還元雰囲気が生じる環境で活性を有する。

#### 【0025】

遷移金属元素としては、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Ti、W及びZnの中から選択される少なくとも一種又は二種以上の金属を使用することが好ましい。また、第4周期であるMn、Fe、Co、Ni、Cu、Znとすることがより好ましく、製造する触媒の用途や種類に応じて、例示した金属の中でも最適な金属を選択すると良い。

#### 【0026】

希土類元素としては、3A族の元素を用いることが好ましく、特に、LaまたはCeとすることが好ましい。

#### 【0027】

これらの金属は、基材となる金属酸化物と固溶し難いため、助触媒として貴金属の単位質量あたりの触媒活性を高めることが好ましい。

#### 【0028】

逆ミセル溶液の油相としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、ヘプタノール、オクタノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソオクタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと助触媒である金属を含む逆ミセルの油相として異なる溶液を用いて調整しても良い。

#### 【0029】

逆ミセル溶液の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ラウリン酸マグネシウム、カプリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ナトリウムフェニルステアレート、アルミニウムジカプリレート、テトライソアミルアンモニウムチオシアネート、*n*-オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウム蟻酸塩、*n*-アミルトリ*n*-ブチルアンモニウムヨウ化物、ナトリウムビス(2-エチルヘキシル)琥珀酸塩、ナトリウムジノニルナフタレンスルホネート、カルシウムセチルサルフェート、ドデシルアミノオレイン酸塩、ドデシルアミンプロピオン酸塩、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモ

ニウムブロマイド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、(2-オクチルオキシ-1-オクチルオキシメチル)ポリオキシエチレンエチルエーテル等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良く、例えば、貴金属を含む逆ミセルと金属を含む逆ミセルの界面活性剤を異なる溶液を用いて調整しても良い。

#### 【0030】

還元剤としては、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、エタノール、エチレン、ビタミンB等を使用することができる。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良い。

#### 【0031】

沈殿剤としては、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の貴金属及び金属の水酸化物が得られるものを使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、実施例を用いて説明する。なお、基材、触媒活性成分である貴金属元素、遷移金属元素及び希土類元素は、実施例に挙げた材料に限定されるものではない。

#### 【0033】

#### 実施例1

実施例1は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して触媒粉末を作製した。

#### 【0034】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液(Pt濃度8.46wt%)を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

#### 【0035】

調製した逆ミセル溶液Aに、界面活性剤と逆ミセルに内包する水のモル比がRW=20の値になるように、水を加えて2時間攪拌した。

#### 【0036】

シクロヘキサンにAlイソプロポキシドを混合し、1時間攪拌して得た溶液を逆ミセル溶液Aに混合し、2時間攪拌して白金を担持した触媒前駆体を調製した。

#### 【0037】

得られた触媒前駆体を窒素流通下400℃の焼成炉中に噴霧し、得られた固形物を取り出して空気雰囲気下600℃で1時間焼成を行った。

#### 【0038】

#### 実施例2

実施例2は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子に含浸する方法を用いて触媒粉末を作製した。

#### 【0039】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液(Pt濃度8.46wt%)を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

#### 【0040】

調製した逆ミセル溶液Aに、界面活性剤と内包する水のモル比がRW=20になるように水分添加し、2時間攪拌した。

#### 【0041】

シクロヘキサンに平均粒径が50nmである $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合し、1時間攪拌した溶液に逆ミセル溶液Aを混合し、2時間攪拌して白金を担持した触媒前駆体を調製した。

【0042】

得られた触媒前駆体を用いて、実施例1と同様に噴霧焼成した。

【0043】

実施例3 (図3)

実施例3は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用し、遷移金属元素Coを混合して触媒粉末を作製した。

【0044】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比が0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液(Pt濃度8.46wt%)を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

【0045】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これに硝酸コバルトを蒸留水に溶解したコバルト水溶液を最終的に基材の5 wt%となるように加えて、攪拌した。この溶液に還元剤としてヒドラジンを溶液が変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Bを調製した。

【0046】

調製した逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bを混合した後、界面活性剤と内包する水のモル比がRW=20になるように混合した溶液中に水を加え、2時間攪拌した。

【0047】

シクロヘキサンにAlイソプロポキシドを混合し、1時間攪拌して得た溶液に逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bの混合溶液を混合して2時間攪拌して白金とコバルトを基材上に担持した触媒前駆体を調製した。

【0048】

得られた触媒前駆体を用いて、実施例1と同様に噴霧焼成した。

【0049】

実施例4

実施例4は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子に含浸する方法を用いて触媒粉末を作製した。

【0050】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液(Pt濃度8.46wt%)を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

【0051】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比が0.15になるように混合し、これに硝酸コバルトを蒸留水に溶解したコバルト水溶液を最終的に基材の5 wt%となるように加えて、攪拌した。この溶液に還元剤としてヒドラジンを溶液が変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Bを調製した。

【0052】

調製した逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bを混合した後、界面活性剤と内包する水のモル比がRW=20になるように、混合した溶液中に水を加え、2時間攪拌した。

【0053】

シクロヘキサンに平均粒径50nmである $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合し、1時間攪拌して得た溶液に逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bの混合溶液を2時間攪拌して、白金とコバルトを担持した触

媒前駆体を調製した。

【0054】

得られた触媒前駆体を用いて、実施例1と同様に噴霧焼成した。

【0055】

実施例5

実施例5は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して、実施例3と同様に触媒粉末を作製した。実施例3に示す逆ミセル溶液Bにコバルトの代りに鉄の重量比が最終的に基材の5wt%となるように硝酸鉄を加えた以外は、実施例3と同様とした。

【0056】

実施例6

実施例6は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して、実施例3と同様に触媒粉末を作製した。実施例3に示す逆ミセル溶液Aにジニトロジアミン白金の代りに硝酸ロジウムを加えた以外は、実施例3と同様とした。

【0057】

実施例7

実施例7は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して、実施例3と同様に触媒粉末を作製した。実施例3に示す逆ミセル溶液Aにジニトロジアミン白金の代りに硝酸パラジウムを加えた以外は実施例3と同様とした。

【0058】

実施例8

実施例8は、アルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して、触媒粉末を作製した。

【0059】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液(Pt濃度8.46wt%)を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

【0060】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これに硝酸コバルトを蒸留水に溶解したコバルト水溶液を最終的に基材の5 wt%となるように加えて、攪拌した。この溶液に還元剤としてヒドラジンを溶液が変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Bを調製した。

【0061】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これに硝酸セリウムを蒸留水に溶解したセリウム水溶液を最終的に基材の10 wt%となるように加えて、攪拌して逆ミセル溶液Cを調製した。

【0062】

調製した逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bを混合した後、さらに逆ミセル溶液Cを混合し、セリウムが水酸化物を形成するまで沈殿剤としてアンモニアを混合溶液に加えた。

【0063】

得られた溶液に界面活性剤と内包する水のモル比がRW=20になるように水分添加し2時間攪拌した。

【0064】

シクロヘキサンにアルミニウムイソプロポキシドを混合し1時間攪拌して得た溶液に逆ミセル溶液A、B、Cの混合溶液を混合して2時間攪拌して、白金、コバルト、セリウムを担持した触媒前駆体を調製した。

【0065】

得られた触媒前駆体を用いて、実施例 1 と同様に噴霧焼成した。

#### 【0066】

#### 実施例9

実施例9は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子に含浸する方法を用いて触媒粉末を作製した。

#### 【0067】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これにジニトロジアミン白金水溶液 (Pt濃度8.46 wt%) を最終的に基材の0.5 wt%となるように加えて、2時間攪拌した。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを溶液が黒く変色するまで加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Aを調製した。

#### 【0068】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これに硝酸コバルを蒸留水に溶解したコバルト水溶液を最終的に基材の5 wt%となるように加えて、攪拌した。この溶液が変色するまでヒドラジンを加えて2時間攪拌した後、逆ミセル溶液Bを調製した。

#### 【0069】

界面活性剤であるポリエチレングリコール-モノ4-ノニルフェニルエーテルをシクロヘキサンに対しモル比0.15になるように混合し、これに硝酸ランタンを蒸留水に溶解したランタン水溶液を最終的に基材の10 wt%となるように加えて、攪拌した後、逆ミセル溶液Cを調製した。

#### 【0070】

調製した逆ミセル溶液Aと逆ミセル溶液Bを混合した後、さらに逆ミセル溶液Cを混合し、ランタンが水酸化物を形成するまで沈殿剤としてアンモニアを混合溶液に加えた。

#### 【0071】

得られた溶液に界面活性剤と内包する水のモル比が $\text{RW}=20$ になるように水を混合し、2時間攪拌した。

#### 【0072】

シクロヘキサンにアルミニウムイソプロポキシドを混合し、1時間攪拌して得た溶液に逆ミセル溶液A、B、Cの混合溶液を混合して2時間攪拌して白金、コバルト、ランタンを担持した触媒前駆体を調製した。得られた触媒前駆体を用いて、実施例 1 と同様に噴霧焼成した。

#### 【0073】

#### 比較例1

比較例1は、実施例1に示したアルミニウムイソプロポキシド (Al-isoP) 包接を使用して、触媒前駆体を調製した。なお、調製した逆ミセル溶液Aに界面活性剤と内包する水のモル比が $\text{RW}=5$ となるように水を添加した以外は実施例1と同様とした。

#### 【0074】

得られた触媒前駆体を含む分散溶液中にメタノールを溶媒の1/10加え、ミセルを崩壊した後、触媒前駆体を沈殿させた。沈殿物は、吸引ろ過装置を用いて溶媒と分離した後、エタノールを用いて洗浄した。得られた固形物を一晚 $150^\circ\text{C}$ で乾燥した後、粉碎し、さらに、空気流通下 $600^\circ\text{C}$ で1時間焼成した。

#### 【0075】

#### 比較例2

比較例2は、比較例1と同様の方法を用いて触媒粉末を作製した。比較例1と異なる点は、調製した逆ミセル溶液Aに界面活性剤と内包する水のモル比が $\text{RW}=10$ になるように水を混合した点にある。

#### 【0076】

#### 比較例3

比較例3は、比較例1と同様の方法を用いて触媒粉末を作製した。比較例1と異なる点は、調製した逆ミセル溶液Aに、界面活性剤と内包する水のモル比が $\text{RW}=20$ にな

るように水を混合したことにある。

【0077】

比較例4

比較例4は、実施例2に示した $Al_2O_3$ に含浸する方法を用いて触媒前駆体を調製した。調製した触媒前駆体を含む分散溶液を用いて、比較例1と同様の処理をして触媒粉末とした。

【0078】

比較例5

比較例5は、実施例3に示したアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用し、触媒前駆体を調製した。調製した触媒前駆体を含む分散溶液を用いて、比較例1と同様の処理をして触媒粉末とした。

【0079】

比較例6

比較例6は、実施例4に示した $Al_2O_3$ に含浸する方法を用いて触媒前駆体を調製した。調製した触媒前駆体を含む分散溶液を用いて、比較例1と同様の処理をして触媒粉末とした。

【0080】

比較例7

比較例7は、実施例8に示したアルミニウムイソプロポキシド(Al-isoP)包接を使用して、触媒前駆体を調製した。調製した触媒前駆体を含む分散溶液を用いて、比較例1と同様の処理をして触媒粉末とした。

【0081】

上記の製造方法から得た実施例1～9及び比較例1～3の各触媒の粉末500gを使用して、ハニカム担体上にコートした。その後、日産自動車(株)社製のV型6気筒エンジンを使用し、無鉛ガソリンを燃料として、触媒の入口温度を700℃、50時間エンジンを稼働させて、触媒を用いて排ガスの浄化を行った。その後、耐久試験後の触媒の触媒層から触媒を掻き落とし、掻き落とした触媒粉末をエポキシ樹脂により包埋して硬化させた後、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片を作成した。作成した超薄切片について、透過型電子顕微鏡(FE-TEM/EDX: HF-2000装置(日立製作所社製))を使用し、加速電圧200kV及び切削条件を常温として、観察を行った。透過型電子顕微鏡から得られた映像の中で、コントラスト(影)の部分に焦点を充てて、金属の種類を特定すると共に特定した金属の粒子径を各々測定し、各金属粒子の平均粒径を測定した。表1に、測定結果を示す。

【表1】

	基材( $Al_2O_3$ )の原材料	調製工程	RW	貴金属元素		遷移金属元素		希土類元素	
				種類	平均粒径[nm]	種類	平均粒径[nm]	種類	平均粒径[nm]
実施例1	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	1.8	—	—	—	—
実施例2	$Al_2O_3$	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	2.1	—	—	—	—
実施例3	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	2.0	Co	15	—	—
実施例4	$Al_2O_3$	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	3.3	Co	17	—	—
実施例5	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	2.5	Fe	9	—	—
実施例6	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pd	1.8	Co	25	—	—
実施例7	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Rh	1.5	Co	23	—	—
実施例8	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	1.9	Co	16	Ce	47
実施例9	$Al_2O_3$	触媒前駆体調製→窒素中噴霧→空气中焼成	20	Pt	2.1	Co	18	Ce	59
比較例1	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	5	Pt	2.2	—	—	—	—
比較例2	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	10	Pt	2.8	—	—	—	—
比較例3	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	20	Pt	2.9	—	—	—	—
比較例4	$Al_2O_3$	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	20	Pt	3.1	—	—	—	—
比較例5	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	20	Pt	2.4	Co	20	—	—
比較例6	$Al_2O_3$	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	20	Pt	5.0	Co	17	—	—
比較例7	Alノゾロポキシド	触媒前駆体調製→ミセル崩壊→ろ過→乾燥→粉碎→空气中焼成	20	Pt	2.2	Co	20	Ce	62

【0082】

表1に示すように、比較例1～7の各触媒は、いずれも貴金属微粒子の平均粒径が5.0以下であったが、触媒前駆体を調製した後、ミセルを崩壊し、さらに、ろ過、乾燥、粉碎、空气中焼成等の工程が必要であり、工程数が多かった。これに対して、実施例1～9の各触媒は、触媒前駆体の調製後、焼成雰囲気等を調製して噴霧焼成する簡略な工程とした場合にも、貴金属粒子の平均粒径を5.0nm以下とすることができる。この結果、実施例1～9の各触媒によれば、貴金属粒子を微粒子化して表面積を拡大することにより、触媒活性の高い

触媒を得られることが判った。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 3 】

【図 1】 本発明の実施の形態に係る触媒の製造方法を概略的に示す工程図である。

【符号の説明】

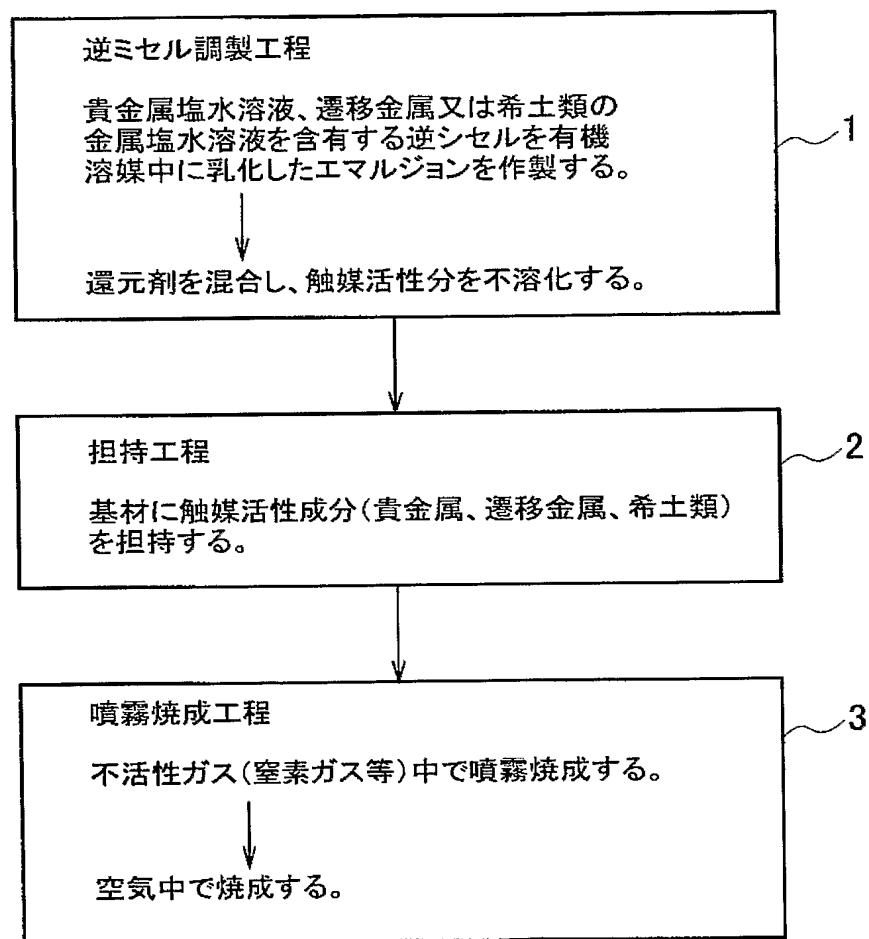
【 0 0 8 4 】

- 1 …逆ミセル調製工程,
- 2 …担持工程,
- 3 …噴霧焼成工程,



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造工程を簡略化した場合にも、触媒活性の高い触媒を得られる触媒の製造方法を提供する。触媒活性を損なうことなく、低コスト化した触媒を提供する。

【解決手段】 触媒活性成分として少なくとも貴金属元素を含む水溶液を内部に含有した逆ミセルを有機溶媒中に調製する逆ミセル調製工程 1 と、触媒活性成分を基材に担持して触媒前駆体とする担持工程 2 と、焼成雰囲気調節して触媒前駆体を噴霧焼成する噴霧焼成工程 3 と、を含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 3 1 0 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社